

0 / 521759

19 JAN 2005

PCT/JP03/09811

01.08.03

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 19 SEP 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 8月 1日

出願番号
Application Number: 特願2002-225139
[ST. 10/C]: [JP2002-225139]

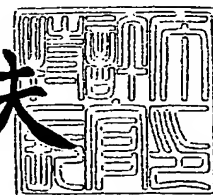
出願人
Applicant(s): 三井化学株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3072193

Best Available Copy

【書類名】 特許願

【整理番号】 P0001333

【提出日】 平成14年 8月 1日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/087

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 番地 3 2 三井化学株式会社
社内

【氏名】 寺内知哉

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 番地 3 2 三井化学株式会社
社内

【氏名】 石川恵一

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 番地 3 2 三井化学株式会社
社内

【氏名】 ウッディー・ミュア

【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代表者】 中西 宏幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005278

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

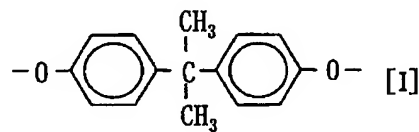
【書類名】 明細書

【発明の名称】 トナー用バインダー樹脂およびトナー

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリエステル構造を有するトナー用バインダー樹脂であって、
下記 [I] の構造単位が 0 モル%であり

【式 1】



ウレタン結合を有する構造単位が 0.1 ~ 10 モル%であり

錫の含有率が 1 ppm 以下であり

チタンおよび/またはゲルマニウムの含有率が 10 ppm ~ 1500 ppm
である事を特徴とするトナー用バインダー樹脂。

【請求項 2】 カルボン酸由来の構造の 60 モル%以上がテレフタル酸由来の
構造を有することを特徴とする請求項 1 に記載のトナー用バインダー樹脂。

【請求項 3】 アルコール由来の構造の 40 モル%以上がエチレングリコール
由来の構造であり、且つ、その 75 モル%以上がエチレングリコールとネオペン
チルグリコール由来の構造であることを特徴とする請求項 1 乃至 2 いずれかに記
載のトナー用バインダー樹脂。

【請求項 4】 トナー用バインダー樹脂の熔融温度が、110℃ ~ 180℃で
あることを特徴とする、請求項 1 乃至 4 いずれかに記載のトナー用バインダー樹
脂。

【請求項 5】 ポリエステルがポリエチレンテレフタレートと多価カルボン酸
とビスフェノール A 構造を含まない多価アルコールとをチタン触媒および/また
はゲルマニウム触媒の存在下に反応させて得られる請求項 1 乃至 4 いずれかに記
載のトナー用バインダー樹脂

【請求項 6】 請求項 1 乃至 5 いずれかに記載のトナー用バインダー樹脂を含
むトナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真用トナー用バインダー樹脂およびトナーに関する。更に詳しくは環境に影響を与えることが議論されている物質を含まず、リサイクルPET原料にも対応できる環境対応型の電子写真用トナー用バインダー樹脂およびトナーであり、且つ、耐ホットオフセット性、定着性に優れた電子写真用トナー用バインダー樹脂および電子写真用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】

電子写真法を利用した複写機やプリンターへの要求性能も高度化している。一般に、複写機やプリンターに於ける電子写真法は、光感光体上に静電氣的潜像を形成し、ついで潜像をトナーを用いて現像し、紙などの被定着シート上にトナー画像を転写した後、熱ロールで加熱圧着する方法（熱ロール定着方式）が行われている。この熱ロール定着方式においては、消費電力等の経済性の向上、複写速度の上昇等のため、より低温で定着可能な定着性の良好なトナーが要求されている。一方で、熱ロール定着方式においては、熱ロール表面とトナーが熔融状態で接触するため、トナーが熱ロール表面に付着転移し、次の被着シートにこれが再転移して汚す、所謂オフセット現象という問題が生じる。このオフセット現象を発生させないことも、重要なトナー性能への要求の一つである。さらには、複写機、プリンターの高速化に伴い、帯電部位の高性能化の要求も高まってきている。すなわちトナーに対し、より高度な耐久性が必要とされてきており、長期耐刷安定性が必要になりつつある。

【0003】

例えば、定着性を良好なものとする為に、結着（バインダー）樹脂を低分子量化し、定着温度を低くしようとする等の試みが一般的である。しかしながら、低分子量化することにより樹脂粘度は低下するが、同時に樹脂の強度および凝集力も低下し、トナーの耐久性の劣化および定着ロールへのオフセット現象が発生する問題が生じる。また、高分子量の樹脂と低分子量の樹脂を混合使用して分子量

分布を広くしたものを該結着樹脂として用いる方法や、あるいは、さらに結着樹脂の高分子量部分を架橋させたりすることなどが行われていた。しかしながらこの方法においては、樹脂の粘度が上昇してしまい、逆に、定着性を満足させることが困難となる。

【0004】

このような相反する性能を要求される結着樹脂として、従来主に用いられてきたスチレン-アクリル系樹脂に代えて、バインダー樹脂としてより高密度なポリエステル樹脂を用いたトナーが種々提案されている（例えば、特開昭61-284771号公報、特開昭62-291668号公報、特公平7-101318号公報、特公平8-3663号公報、米国特許第4,833,057号等）。

それらはポリエステル樹脂の原料としてビスフェノールA誘導体を用い、あるいはポリエステルを製造する際の触媒として、錫系触媒を使用している。

一方、近年、種々の用途でビスフェノールA、錫などが環境に影響を与える恐れがあるとの議論があり、市場からはそれらを含む製品を要望がある。

【0005】

また環境問題の他の一面として、近年、人口の増加に伴いエネルギーの使用が拡大し資源の枯渇化に伴って、省資源・省エネルギー・資源のリサイクル等が望まれている。なかでもPETボトルは、各自治体等で回収され、各種衣料や容器に利用され始めており、新たな用途開発も望まれている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、ビスフェノールA由来の構造、および錫を含むせず、且つ高性能のトナー用バインダー樹脂およびトナーを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記の目的を達成すべく鋭意検討した結果、以下に記述する発明に至った。

【0008】

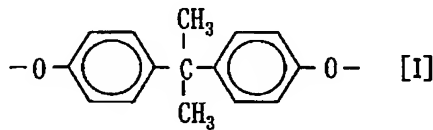
即ち本発明の、

第1の発明はポリエステル構造を有するトナー用バインダー樹脂であって、下記

[I] の構造単位が0モル%であり

【0009】

【式2】



ウレタン結合を有する構造単位が0.1～10モル%であり

錫の含有率が1ppm以下であり

チタンおよび／またはゲルマニウムの含有率が10ppm～1500ppmである事を特徴とするトナー用バインダー樹脂である。

【0010】

第2の発明はカルボン酸由来の構造の60モル%以上がテレフタル酸由来の構造を有することを特徴とするポリエステル系トナー用バインダー樹脂である。

【0011】

第3の発明は、アルコール由来の構造の40モル%以上がエチレングリコール由来の構造であり、且つ、その75モル%以上がエチレングリコールとネオペンチルグリコール由来の構造であることを特徴とするポリエステル系トナー用バインダー樹脂である。

【0012】

第4の発明は、熔融温度が、110℃～180℃であることを特徴とするポリエステル系トナー用バインダー樹脂である。

【0013】

第5の発明は、ポリエチレンテレフタレートと多価カルボン酸とビスフェノールA構造を含まない多価アルコールとをチタン触媒および／またはゲルマニウム触媒の存在下に反応させて得られるトナー用バインダー樹脂である。

【0014】

第6の発明は上記ポリエステル系トナー用バインダー樹脂を含むトナーである

【0015】

これらの発明によれば、ビスフェノールA構造や錫を含有しない高性能のトナー用バインダー樹脂およびトナーを得ることが出来、しかも回収PETなどを原料とすることもできるので資源の有効活用にも貢献することが出来るため、本発明の工業的意義は大きい。

【0016】

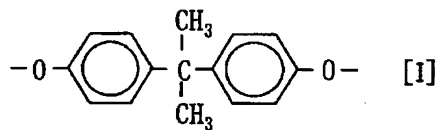
【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に用いられるトナー用バインダー樹脂は、
ポリエステル構造を有し、下記 [I] の構造単位が0モル%であり

【0017】

【式3】



ウレタン結合を有する構造単位が0.1～10モル%であり
錫の含有率が1ppm以下であり
チタンおよび/またはゲルマニウムの含有率が10ppm～1500ppm
である事を特徴としている。

【0018】

より詳細には、本発明のトナー用バインダー樹脂は以下の構成であることが好ましい。

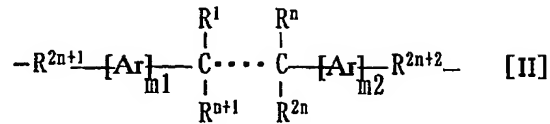
[A] COO [B] O (CO)] で表される構造単位の繰り返し構造を有するポリエステル樹脂であって、

[A構造] が脂肪族、脂環族、芳香族構造を有する構造であり、

[B構造] が [II] の構造であり

【0019】

【式 4】



(式中、Ar は芳香族構造を有する基であり

$0 \leq m1 \leq 1$ 、 $0 \leq m2 \leq 1$ であり

$2 \leq n \leq 20$ であり

$R^1 \sim R^{2n+2}$ は、炭素、水素、酸素、窒素、燐、珪素から選ばれる元素からなる基および／または共有結合であり、互いに結合して環状構造や、(二重)結合を形成しても良い。)

ウレタン結合を有する構造単位が0.1～10モル%であり

錫の含有率が1ppm以下であり

チタンおよび／またはゲルマニウムの含有率が10ppm～1500ppmである。

【0020】

本発明の上記ポリエステル樹脂は、通常多価カルボン酸やその酸無水物と多価アルコールとの重縮合反応によって得られる。[A構造]は上記カルボン酸に、[B構造]は上記のアルコールに由来する構造である。

【0021】

上記カルボン酸は、炭素数1～20の炭化水素において水素の1～5個、好ましくは1～3個がカルボキシル基に置換された構造の化合物が好ましい。この炭化水素は脂肪族、脂環族、芳香族炭化水素である事が好ましい。具体的にはマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、アゼライン酸などの脂肪族ジカルボン酸類、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸類、これらジカルボン酸の無水物である無水フタル酸等が挙げられる。また、これらのジカルボン酸の低級アルキルエステルなどを挙げることができる。これらのエ

ステルは、後述する多価アルコールとのエステル交換反応によってポリエステルを得ることが出来る。

これらの中でも芳香族ジカルボン酸が好ましく、より好ましくはテレフタル酸、イソフタル酸である。

上記の多価カルボン酸は2種以上を組み合わせることも出来る。

【0022】

また、分子量を調整する目的で1価のカルボン酸および多価カルボン酸を用いることもできる。1価のカルボン酸で好ましいものとしては、オクタン酸、デカン酸、ドデカン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸等の脂肪族カルボン酸が挙げられ、分岐していても、不飽和基を有していてもよく、また、これら脂肪族1価カルボン酸は、ガラス転移点を下げる性質があるため、ガラス転移点調節のため、安息香酸やナフタレンカルボン酸などの芳香族カルボン酸を用いてもよい。これらの1価のカルボン酸は、全カルボン酸由来の構成単位に対して0モル%～30モル%、好ましくは0モル%～15モル%の量で用いられる。

上記の1価のカルボン酸は2種以上を併用することが出来る。

【0023】

3価以上の多価カルボン酸は後述する分子量分布を広げる効果や、樹脂の結晶化を阻害する効果があるため好ましく用いられる。具体的にはとしてはトリメリット酸、ピロメリット酸及びこれらの酸無水物などが挙げられ、特にトリメリット酸及びその酸無水物が好ましい。これらの3価以上の多価カルボン酸は、全カルボン酸由来の構成単位に対して1モル%～30モル%、好ましくは2モル%～10モル%の量で用いられる。

またこれらを2種以上併用することもできる。

【0024】

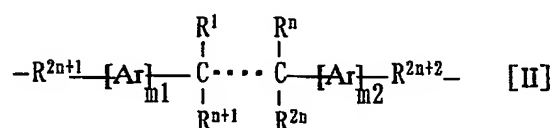
本発明におけるポリエステル樹脂の〔A構造〕部は、カルボン酸由来の構造単位であり全カルボン酸由来の構造単位の60モル%以上がテレフタル酸由来の構造を有することが好ましい。この他には、従来ポリエステル樹脂を製造する際に用いられているものを用いることができるが、ビスフェノールA骨格を有するものは、使用しないことが好ましい。

【0025】

上記のアルコールはビスフェノールA由来の構造単位が0モル%である事の特徴としている。上記のアルコールは、好ましくは、下記〔II〕の構造を有している。

【0026】

【式5】



(式中、Arは芳香族構造を有する基であり

$0 \leq m1 \leq 1$ 、 $0 \leq m2 \leq 1$ であり

$2 \leq n \leq 20$ であり

$R^1 \sim R^{2n+2}$ は、炭素、水素、酸素、窒素、磷、珪素から選ばれる元素からなる基および/または共有結合であり、互いに結合して環状構造や、(二重)結合を形成しても良い。)

上記のアルコールとして具体的には、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、トリメチロールエタン、シクロヘキサンジメタノール、水添ビスフェノールA、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ハイドロキノン、レゾルシン、フタリルアルコール等の多価アルコールが挙げられる。これらの中でも分岐および/または環状構造を有するネオペンチルグリコール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、トリメチロールエタン、シクロヘキサンジメタノール、水添ビスフェノールA、1,4-シクロヘキサンジメタノールが好ましく、特にネオペンチルグリコールが好ましい。

上記の多価アルコールは2種以上を組み合わせて用いることが出来る。

【0027】

上記の多価アルコールは、トナー用バインダー樹脂として優れた性能を発現させるのに極めて有用とされるが、環境に影響を与える可能性が議論されているビスフェノールA骨格を有する化合物、具体的には、ビスフェノールA、ビスフェノールA-2プロピレンオキサイド付加物、ビスフェノールA-3プロピレンオキサイド付加物、ビスフェノールA-ポリプロピレンオキサイド付加物、ビスフェノールA-2エチレンオキサイド付加物、ビスフェノールA-3エチレンオキサイド付加物、ビスフェノールA-ポリエチレンオキサイド付加物とは異なる構造を有している。

【0028】

また、分子量を調整する目的で1価のアルコールおよび3価以上の多価アルコールを用いることもできる。1価のアルコールで好ましいものとしては、オクタノール、デカノール、ドデカノール、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、ステアシルアルコールなどの脂肪族モノアルコールなどが挙げられ、分岐や不飽和基を有していてもよい。これらの1価のアルコールは、全アルコール由来の構成単位に対して0モル%~25モル%、好ましくは0モル%~15モル%の量で用いられる。

3価以上の多価アルコールは、後述する分子量分布を広げる効果や、樹脂の結晶化を阻害する効果があるため好ましく用いられ、具体的には、トリメチロールプロパン、グリセリン、2-メチルプロパントリオール、トリメチロールエタン、ペンツール、ソルビット、ソルビタン等が挙げられ、特にトリメチロールプロパン、グリセリン、2-メチルプロパントリオール、トリメチロールエタンが好ましい。これらの3価以上の多価アルコールは、全アルコール由来の構成単位に対して1モル%~25モル%、好ましくは2モル%~10モル%の量で用いられる。

上記の1価のアルコールや3価以上の多価アルコールは2種以上を併用することが出来る。

【0029】

本発明におけるポリエステル樹脂は、通常上記の多価カルボン酸と多価アルコ

ールを重縮合する事によって得られるが、更にポリエチレンテレフタレート (PET) を重縮合反応に用いることが好ましい。この PET は、廃物より回収されたりサイクル PET であっても良い。リサイクル品 PET は、フレーク状に加工したものであり、重量平均分子量で 30000~90000 程度のものであるが、PET の分子量分布、組成、製造方法、使用する際の形態等に制限されることはない。また、リサイクル品に制限されることはない。

【0030】

上記 PET の含有量は、ポリエステル樹脂中の全アルコール成分のモル数を 100 モル%とした時に、PET 由来のアルコール成分であるエチレングリコールのモル数として、40 モル%以上であることが、後述する重縮合反応性を考慮し、好ましい。

【0031】

また、アルコール成分として、少なくとも、PET 由来のエチレングリコールと、分岐構造および／または環状構造を有するアルコール、好ましくはネオペンチルグリコールとを含有することが好ましく、その含有量は、全アルコール成分のモル数を 100 モル%とした時に、エチレングリコールと、分岐構造および／または環状構造を有するアルコール、好ましくはネオペンチルグリコールとの和が 75 モル%以上であることが好ましい。

【0032】

本発明におけるポリエステル樹脂を得る際の、重縮合反応は、窒素ガス等の不活性ガス中での、例えば無溶剤下高温重縮合、溶液重縮合等の公知の方法により行うことができる。反応に際しての酸モノマーとアルコールモノマーの使用割合は、前者のカルボキシル基に対する後者の水酸基の割合で 0.7~1.4 であることが一般的である。

【0033】

また、PET を原料として用いる際には、予め、PET とアルコールモノマーを添加し、PET の解重合反応を行った後に、残りのアルコールおよび酸モノマーを添加し、重縮合反応を行っても良いし、また、PET とアルコールモノマーと酸モノマーを一括で仕込み、解重合反応と重縮合反応を同時に行っても良い。

【0034】

上記ポリエステル樹脂を得る際の重縮合反応および／または解重合反応において、用いられる触媒はチタンおよび／またはゲルマニウムを含有する触媒であり、ジブチル錫オキサイド等の錫系触媒や三酸化アンチモン等のアンチモン系触媒等とは異なるものである。チタンを含有する触媒として、チタンアルコキシド、チタンアシレート、チタンキレート等を使用することがさらに好ましく、特に好ましくは、テトラノルマルブチルチタネート、テトラ（2-エチルヘキシル）チタネート、テトラメチルチタネート、テトライソプロピルチタネートを使用することが好ましい。ゲルマニウム含有する触媒としては二酸化ゲルマニウム等が挙げられる。また、その際の添加量としては0.01重量%～1.00重量%であることが好ましい。上記の触媒は、複数を同時に使用しても良く、また触媒の添加時期は、重合開始時に添加しても良く、また、重合途中で添加しても良い。

【0035】

上記チタンを含有する触媒に相当するものの具体的商品名として、チタンアルコキシドとしては、オルガチックスTA-25（テトラノルマルブチルチタネート）、TA-30（テトラ（2-エチルヘキシル）チタネート）、TA-70（テトラメチルチタネート）等、チタンアシレートとしては、オルガチックスTPHS（ポリヒドロキシチタンステアレート）等、チタンキレートとしては、オルガチックスTC-401（チタンテトラアセチルアセトナート）、TC-200（チタンオクチレングリコレート）、TC-750（チタンエチルアセトアセテート）、TC-310（チタンラクテート）、TC-400（チタントリエタノールアミネート）等（いずれも松本製薬工業株式会社製）を例示することができるが、これに限定されるものではない。

【0036】

チタンを含有する触媒は、水が系内に存在する場合、触媒活性が失活されてしまう為、一般にはエステル交換反応の触媒として知られている。重縮合反応時に生成される水との反応、およびそれによる触媒活性の失活を押さえる為に、上記のように、原料としてPETを利用することが好ましい。

【0037】

本発明におけるポリエステル樹脂は、200℃～270℃で解重合及び／又は重縮合して製造することが好ましく、更には220℃～260℃であることが好ましい。反応温度が200℃以下の場合、解重合する際のPETの溶解性が悪化し反応時間が延びるし、テレフタル酸等酸成分の多価アルコールに対する溶解性も悪化するので好ましくない。反応温度が270℃以上の場合、原料の分解が起こるため好ましくない。

【0038】

上記のようにして得られるポリエステル樹脂を用いる本発明のトナー用バインダー樹脂は、チタンおよび／またはゲルマニウムの含有量が10～1500ppm好ましくは30～1000ppmである。また、錫の含有量は0～1ppm、好ましくは0ppmである。

上記の樹脂中の金属分析は、原子吸光分析法やプラズマ発光分析法等、公知の金属分析方法を用いることにより確認し得る。

【0039】

先述のように、トナーに求められる性能としては、良定着性、高強度、高凝集力、高耐久性、定着ロールへのオフセット防止等があり、これらの性能を両立させる方法として、結着樹脂の広分子量分布化が有力である。

【0040】

本発明のポリエステル樹脂はウレタン結合を有する構造単位を、ポリエステル樹脂の全ての酸由来の構造単位と全てのアルコール由来の構造単位の和を100モルとして、0.1～10モル%、好ましくは0.1～3.5モル%の割合で有している。これは主としてポリエステル樹脂を多価イソシアネートと反応させて、部分的に高分子量化や架橋させて広分子量分布化を図る方法（ウレタン伸長法）によって導入される。

【0041】

ここで用いられる多価イソシアネートとして具体的には、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネートなどのジ

イソシアネートなどが挙げられる。また、その他三価以上の多価イソシアネートを用いることも可能である。

上記のイソシアネートは2種類以上を併用することも出来る。

【0042】

上記のウレタン伸長法のより好ましい方法としては、ポリエステル樹脂としてOH価の比較的高いポリエステル樹脂(A-0)とOH価の比較的低いポリエステル樹脂(A-2)を用いる方法が挙げられる。この方法では、ポリエステル樹脂(A-0)がポリエステル樹脂(A-2)よりイソシアネートと反応し易く、高分子量化が優先的に進行するため、分子量分布を効率よく広げることが出来る他、ポリエステル樹脂(A-0)がポリエステル樹脂(A-2)の使用量比によって、分子量分布の制御を容易に行うことが出来る。上記のポリエステル樹脂(A-0)のOH価は、15～70mg KOH/gであることが、上記の多価イソシアネートの反応性を考慮すると好ましい。また、本発明におけるポリエステル樹脂(A-2)のOH価は、10mg KOH/g以下であることが、ポリエステル樹脂と多価イソシアネートとの反応を阻害しない為、および最終的に得られるトナー用バインダー樹脂が、良好な定着性と耐オフセット性のバランスを示す上で好ましい。

【0043】

なお、OH価は、樹脂1g中のOH基をエステル化するのに必要な酸無水物を中和するために必要な水酸化カリウムのmg数を指す。OH価の測定方法は、公知の酸無水物による逆滴定により行われるが、特に酸無水物に無水フタル酸、触媒にイミダゾールを使用する方法が望ましく、これら酸無水物、触媒を溶かす溶剤にはピリジンを用いて反応試薬とする。反応試薬と樹脂を反応させた後にこれらを希釈する溶剤には、ピリジン又はテトラヒドロフラン等、樹脂の溶解性に優れた溶剤を使用する。

【0044】

本発明におけるポリエステル樹脂(A-0)とポリエステル樹脂(A-2)とを併用する方法を詳述する。

【0045】

上記の方法において、ウレタン伸長は主にポリエステル樹脂(A-0)と多価イ

ソシアネートとの反応で達成され、ウレタン変性ポリエステル (UA-1) が生成する。この際多価イソシアネートは、ポリエステル樹脂 (A-0) の水酸基価 1 モル当量に対してイソシアネート基として 1 モル当量以下で使用するが好ましく、更には 0.5 モル当量以下で使用するが好ましい。0.5 モル当量以上であると、反応系内の粘度上昇が著しく、定着性が低下し、同時に製造されるウレタン変性ポリエステル樹脂中に多価イソシアネートが、モノマーのまま存在する可能性があり好ましくない。

【0046】

前記ポリエステル樹脂と多価イソシアネートとの反応は二軸混練機等の混練装置内で行われる。その際の混練機内の温度は反応を十分に完結させる為、100℃以上であることが好ましい。

【0047】

上記の方法で得られたトナー用バインダー樹脂は、ウレタン伸長したウレタン変性ポリエステル樹脂 (UA-1) とポリエステル樹脂 (A-2) を主成分とするウレタン結合を含まないポリエステル樹脂とを含有する。このような上記バインダー樹脂は、例えば、予め前記ポリエステル樹脂 (A-0) と多価イソシアネートとの反応を行い、ウレタン変性ポリエステル樹脂 (UA-1) を得た後に、ドライブレンド等の手法を用いて、ポリエステル樹脂 (A-2) を加える方法の他、ポリエステル樹脂 (A-0) とポリエステル樹脂 (A-2) と多価イソシアネートとを反応させる方法が挙げられる。

【0048】

本発明のトナー用バインダー樹脂は、好ましくは溶剤不溶部と溶剤可溶部を有する。ここでいう溶剤不溶部とは、溶剤としてテトラヒドロフランを用い、樹脂を溶解させた際に、不溶となった部分のことを意味する。本発明のトナー用バインダー樹脂は、溶剤不溶部が 1～40 重量%、好ましくは 1～25 重量%である。

【0049】

上記の溶剤不溶部は主としてポリエステル樹脂 (UA-1) からなり相当量の窒素を含んでいる。一方上記溶剤可溶部は、主としてポリエステル樹脂 (A-2) か

らなり、窒素含有量は低い事が多い。

【0050】

上記のようにして得られる本発明のトナー用バインダー樹脂の溶融温度は、110℃以上180℃以下であることが好ましい。該範囲内の溶融温度を有することにより、定着性とオフセット性の双方の性能を満足することができる。

【0051】

本発明のトナー用バインダー樹脂には、ローラーへのオフセットを防ぐ性能をより高める目的等で、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス等のポリオレフィンワックスを含有しても良く、その添加量は、トナー用バインダー樹脂中に0～10重量%の範囲であることが好ましい。

【0052】

上記ポリオレフィンワックスに相当するものの具体的商品名としては、三井化学社製ハイワックス800P、400P、200P、100P、720P、420P、320P、405MP、320MP、4051E、2203A、1140H、NL800、NP055、NP105、NP505、NP805等を例示することができるが、これに限定されるものではない。

【0053】

さらに、本発明のトナー用バインダー樹脂には、セラミックワックス、ライスワックス、シュガーワックス、ウルシロウ、密鑑、カルナバワックス、キャンデリラワックス、モンタンワックス等の天然ワックスを含有しても良く、その添加量は、トナー用バインダー樹脂中に0～10重量%の範囲であることが好ましい。

【0054】

また、本発明のトナー用バインダー樹脂中には、本発明の効果を損なわない範囲で上記ポリエステル樹脂の他に、スチレン系共重合体、ポリオール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、シリコーン樹脂等の樹脂を添加してもよい。

【0055】

以下、本発明のトナーに付いて詳述する。

本発明のトナーは、少なくとも先の本発明のトナー用バインダー樹脂、帯電調

整剤 (CCA)、着色剤、表面処理剤を含むものである。

本発明のトナー用樹脂組成物の量は、トナー中に 50～95 重量%であることが好ましい。

【0056】

以下、トナー用バインダー樹脂以外のものについて詳述する。

まず、着色剤について記すと、従来知られている染料及び顔料を使用することができ、具体的には例えばカーボンブラック、マグネタイト、フタロシアニンブルー、ピーコックブルー、パーマネントレッド、レーキレッド、ローダミンレーキ、ハンザイエロー、パーマネントイエロー、ベンジジンイエロー、ニグロシン染料 (C. I. No. 50415), アニリンブルー (C. I. No. 50405), カルコオイルブルー (C. I. No. azoec Blue 3), クロームイエロー (C. I. No. 14090), ウルトラマリンブルー (C. I. No. 77103), デュポンオイルレッド (C. I. No. 26105), オリエントオイルレッド#330 (C. I. No. 60505), キノリンイエロー (C. I. No. 47005), メチレンブルークロライド (C. I. No. 52015), フタロシアニンブルー (C. I. No. 74160), マラカイトグリーンオクサレート (C. I. No. 42000) 等を使用することができる。その添加量としては、トナー用バインダー樹脂 100 重量部に対して 3～15 重量部であることが好しい。

【0057】

また、帯電調整剤としては、ニグロシン、4級アンモニウム塩や含金属アゾ染料をはじめとする公知の帯電調整剤を適宜選択して使用することができ、その使用量はトナー用バインダー樹脂 100 重量部に対して、通常用いられる 0.1～10 重量部である。

【0058】

次に表面処理剤としては、コロイダルシリカ、アルミナ、酸化チタン、ポリテトラフロロエチレン、ポリビニリデンクロライド、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン超微粒子、シリコンといった微粉末を挙げることができ、その添加量は、トナー用バインダー樹脂 100 重量部に対して 0.1～20 重量部で使

用することが好適である。

【0059】

本発明のトナーは、ポリオレフィンワックスを含んでも良く、その量はトナー用バインダー樹脂100重量部に対して0～10重量部である。

【0060】

これらの材料を含む本発明のトナーの製造方法としては、本発明のトナー用バインダー樹脂、着色剤、必要であればその他の添加剤を粉体混合機により充分に混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーといった混練機を用いて熔融、混練して各構成成分を充分に混合する。これを冷却後、粉碎、分級を行なって、通常8～20 μ mの範囲の粒子を集め、粉体混合法により表面処理剤をまぶしてトナーを得る。

【0061】

本発明により得られるトナーは種々の現像プロセス、例えばカスケード現像法、磁気ブラシ法、パウダー・クラウド法、タッチダウン現像法、キャリアとして粉碎法によって製造された磁性トナーを用いる所謂マイクロトーニング法、磁性トナー同士の摩擦帯電によつて必要なトナー電荷を得る所謂バイポーラー・マグネチックトナー法などに用いることができるが、これに限定されるものではない。

【0062】

また、本発明により得られるトナーは、種々の定着方法に用いることができる。具体的には、オイルレスヒートロール法、オイル塗布ヒートロール法、フラッシュ法、オープン法、圧力定着法などに用いることができる。

更に、本発明のトナーは、ファーブラシ法、ブレード法等の種々のクリーニング方法に用いることができる。

【0063】

【実施例】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0064】

なお、本発明における溶融温度は以下のようにして求めた。島津フローテスター CFT500D（島津製作所製）を用い、以下の条件で測定を行う。

ダイスの細孔	;	直径 1 mm、長さ 1 mm
試料量	;	1 cm ³
昇温速度	;	6 °C/分
荷重	;	20 Kg/cm ²

次いで、温度 - ピストンストローク（試料流出量）曲線から、流出開始温度と流出終了温度における、ピストンストローク値の差の 1/2 を求め、そのピストンストローク値における温度を求める。この温度を溶融温度とした。

【0065】

また、本発明におけるガラス転移点（T_g）は、示差走査型熱量測定法（DSC）に従い、DSC-20（セイコー電子工業社製）によって測定した。試料約 10 mg を、予め 200 °C 程度まで昇温し、5 分間保持した後、即座に常温（25 °C）まで降温する操作を行い、樹脂の熱履歴を統一させた後、-20 °C から 100 °C まで 10 °C/分で昇温し、得られたカーブのベースラインと吸熱ピークの傾線の交点より T_g を求めた。

【0066】

また、本発明における酸価は、樹脂 1 g を中和するために必要な水酸化カリウムの mg 数をいう。酸価の測定は、中和滴定法により求めた。試料 5 g をキシレン/ジメチルホルムアミド = 1/1（重量比）の混合溶剤 50 cc に溶解させ、指示薬としてフェノールフタレイン/エタノール溶液を数滴加えた後、1/10 規定 KOH 水溶液で滴定を行った。試料溶液の色が無色から紫色に着色した点を終点とし、この際の滴定量と試料重量から酸価（KOH mg/g）を算出した。

。

【0067】

また、本発明における OH 価の測定は、下記の酸無水物による逆滴定により行った。樹脂 2 g に、別途調製したフタル化試薬（ピリジン 500 cc/フタル酸 70 g/イミダゾール 10 g の割合で調製）5 cc を加え、溶解させた後、10 °C で 1 時間静置させる。その後、該樹脂溶液に水 1 cc、テトラヒドロフラン

70cc、フェノールフタレイン／エタノール溶液を数滴加え、0.4規定NaOH水溶液で滴定を行った。試料溶液の色が無色から紫色に着色した点を終点とし、この際の滴定量と試料重量からOH価(KOHmg/g)を算出した。また、本発明における樹脂中の金属定量分析は、高周波プラズマ発光分析装置SPS1200A(セイコー電子工業社製)によって測定した。

また、以下に本発明で行ったトナーの評価方法を記載する。

① 定着性

市販の電子写真複写機を改造した複写機にて未定着画像を作成した後、この未定着画像を市販の複写機の定着部を改造した熱ローラー定着装置を用いて定着させた。熱ロールの定着速度は300mm/secとし、熱ローラーの温度を5℃ずつ変化させてトナーの定着を行った。得られた定着画像を砂消しゴム(トンボ鉛筆社製)により、0.5kgの荷重をかけ、10回摩擦させ、この摩擦試験前後の画像濃度をマクベス式反射濃度計により測定した。各温度での画像濃度の変化率が70%以上となった最低の定着温度をもって最低定着温度とした。なお、ここに用いた熱ローラ定着装置はシリコンオイル供給機構を有しないものである。また、環境条件は、常温常圧(温度22℃, 相対湿度55%)とした。

○ ;	最低定着温度 ≤ 170℃
△ ;	190℃ ≥ 最低定着温度 > 170℃
× ;	最低定着温度 > 190℃

② 耐オフセット性

耐オフセット性の評価は、上記最低定着温度の測定に準ずるが、上記複写機にて未定着画像を作成した後、トナー像を転写して上述の熱ローラー定着装置により定着処理を行い、次いで白紙の転写紙を同様の条件下で当該熱ローラ定着装置に送って転写紙上にトナー汚れが生ずるか否かを目視観察する操作を、前記熱ローラー定着装置の熱ローラーの設定温度を順次上昇させた状態で繰り返し、トナーによる汚れの生じた最低の設定温度をもってオフセット発生温度とした。また、環境条件は、常温常圧(温度22℃, 相対湿度55%)とした。

○ ;	オフセット発生温度 ≥ 240℃
△ ;	240℃ > オフセット発生温度 ≥ 220℃

× ; 220℃ > オフセット発生温度

③ 現像耐久性

市販の複写機(東芝製、プレシオ5560)により連続して100,000枚にわたる実写テストを行った後、画像濃度、画質が劣化し始める枚数により評価した。

○ : 7万枚以上でも劣化しない

△ : 5～7万枚で劣化

× : 5万枚以上で劣化

ウレタン変性ポリエステル樹脂製造例

ポリエステル樹脂(A-0)および(A-2)の製造は以下の方法で行った。樹脂a-1について具体的に例示する。樹脂a-2、a-3およびb-1～b-5は、触媒種、触媒添加量、モノマー組成を、表1、表2に示される配合比に変更した以外は樹脂a-1と同様の操作により得た。なお、得られた樹脂の酸価およびOH価を表1、表2に併せて示す。

【0068】

5リットルの四つ口フラスコに還流冷却器、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を取り付け、全アルコール成分のモル数100モル%に対して、フレーク状のリサイクルPET(重量平均分子量:75000)をPET中のエチレングリコールユニット単位で43mol%、ネオペンチルグリコール43mol%、トリエチレングリコール9mol%、トリメチロールプロパン5mol%、テレフタル酸48mol%およびテトラ(2-エチルヘキシル)チタネート(松本製薬工業株式会社製;オルガチックスタ-30)0.2重量%を仕込み、フラスコ内に窒素を導入しながら250℃で解重合および脱水重縮合を行った。反応生成物の酸価が、表1に示す値に達したところでフラスコより抜き出し冷却、粉碎して樹脂a-1を得た。

【0069】

【表 1】

表1: ポリエステル樹脂(A-0)の製造例

樹脂	a-1	a-2	a-3
PET (mol%)	43	58	50
ネオヘンチルグリ コール (mol%)	43	25	-
ビスフェノールA- 2,2'-プロピレンオキサ イド付加物 (mol%)	-	-	21
トリエチレングリ コール (mol%)	9	9	18
トリメチロールプロ パン (mol%)	5	8	8
テレフタル酸 (mol%)	48	33	34
安息香酸 (mol%)	-	-	-
触媒種	テトラ(2-エチ ルヘキシル)チタ ネート	テトラノルマルフ チルチタネート	ジブチル錫オ キサイド
触媒量 (wt%)	0.2	0.1	0.5
酸価 (mgKOH/g)	8	11	8
OH価 (mgKOH/g)	54	62	59

【0070】

【表2】

表2: ポリエステル樹脂(A-2)の製造例

樹脂	b-1	b-2	b-3	b-4	b-5
PET (mol%)	65	40	73	80	67
ネオヘンチルグリコール (mol%)	30	47	21	17	-
ビスフェノールA-2プロピレンオキサイド付加物 (mol%)	-	-	-	-	29
トリメチロールプロパン (mol%)	5	13	6	3	4
テレフタル酸 (mol%)	33	63	30	21	37
安息香酸 (mol%)	15	11	14	9	13
触媒種	テトラアルマ フチルチタ ネート	テトラ(2-エ チルヘキシ ル)チタネート	テトラメチルチ タネート	チタンエチルア セトアセテート	ジブチル錫 オキサイド
触媒量 (wt%)	0.2	0.3	0.5	0.5	0.5
酸価 (KOHmg/g)	17	12	36	25	35
OH価 (KOHmg/g)	8	7	9	6	5

【0071】

以下に実施態様について実施例1を代表例として具体的に記述する。樹脂2～8について、即ち実施例2～5及び参考例1～3についても実施例1と同様な操作を行って樹脂およびトナーを得て評価を行った。これらについて、樹脂A-0と樹脂A-2の配合比やトリレンジイソシアネート添加量、樹脂分析結果、樹脂中の金属定量分析結果、トナー特性評価を実施例1と併せて表3に示す。

(実施例1)

樹脂a-1を30重量%、樹脂b-1を70重量%およびトリレンジイソシアネートを2.2重量%とを、樹脂の総流量として20Kg/hの速度で、二軸押出混練機(栗本鉄工所製、KEX-40)へフィードしてゆき、180℃の温度、スクリュウ回転数150rpmにて混練反応を行い、ウレタン変性ポリエステル樹脂1を得た。得られた樹脂のTgは58.4℃であり、溶融温度は144℃であった。

【0072】

このウレタン変性ポリエステル樹脂 1 を 100 重量% に対してカーボンブラック (MA-100・三菱化学社製) 6 重量%、帯電調整剤 (BONTRON E-84; オリエント化学工業社製) 1.0 重量%、ポリプロピレンワックス (ハイワックス NP105; 三井化学製) 2.0 重量% をヘンシェルミキサーにて分散混合した後、二軸押出機・PCM-30 (池貝鉄工社製) にて 120℃、150 rpm で熔融混練し、塊状のトナー組成物を得た。このトナー組成物をハンマーミルにて粗粉碎した。さらに、ジェット粉碎機 (日本ニューマチック社製 IDS2 型) にて微粉碎し、ついで気流分級して平均粒径 10 μ m (5 μ m 以下 3 重量%、20 μ m 以上 2 重量%) のトナー微粉末を得た。次いで、上記トナー 100 重量% に対して、疎水性シリカ (R-972、アエロジル社製) を 0.5 重量% となる割合で外部から添加して、これをヘンシェルミキサーにより混合してトナーを得た。このトナー粒子を用いて、定着性、耐オフセット性、現像耐久性を調べた。

【0073】

【表 3】

表3: トナー用樹脂組成物物性値およびトナーの評価結果

実施例 / 参考例 No.	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	参考例1	参考例2	参考例3
樹脂	樹脂1	樹脂2	樹脂3	樹脂4	樹脂5	樹脂6	樹脂7	樹脂8
樹脂 A-0	a-1	a-2	a-2	a-1	a-1	a-3	a-2	a-1
種類 (重量%)	30	40	35	25	50	45	25	30
樹脂 A-2	b-1	b-2	b-3	b-4	b-2	b-3	b-5	b-5
種類 (重量%)	70	60	65	75	50	55	75	70
トリレンジンアネート (重量%)	2.2	2.5	1.8	1.5	3.6	3.7	1.9	2.4
T _g (°C)	58.4	62.8	58.3	56.1	57.2	60.3	58.7	57.6
溶解温度(°C)	144	149	128	122	131	138	123	135
金属含有量	0	0	0	0	0	1062	1721	697
(ppm)	235	186	928	441	207	753	29	116
定着性	○	○	○	○	○	○	○	○
オフセット性	○	○	○	○	○	○	○	○
現像耐久性	○	○	○	○	○	○	○	○

【0074】

表3の結果から明らかなように、本発明により製造されたトナー用樹脂1～5を用いたトナーは、いずれも優れた定着性能と耐オフセット性能および現像耐久性を示し、従来のウレタン変性ポリエステル樹脂の性能を維持したものである

【0075】

【発明の効果】

この発明のトナー用バインダー樹脂およびトナーは、上記のように構成されており、環境に影響を与える恐れがあるとの議論がなされている化合物を含有せず、且つ、優れた低温定着性、オフセット性、現像耐久性を示す。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 市場からの要望が強い、ビスフェノールA構造や錫を含有せず、且つ、優れた低温定着性、耐オフセット性、現像耐久性を示すトナー用バインダー樹脂およびトナーを提供する。

【解決手段】 チタンやゲルマニウムを含有する触媒を用いて得られ、ビスフェノールA骨格を一切含有せず、好ましくは酸成分として全酸成分のモル数に対して、60モル%以上がテレフタル酸由来の構造を有し、ウレタン結合単位を含有する超高分子量部を有するポリエステル樹脂を主成分とする事を特徴とするバインダー樹脂およびそれを用いたトナー。

【選択図】 なし

特願2002-225139

出願人履歴情報

識別番号

[000005887]

1. 変更年月日

1997年10月 1日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

氏 名

三井化学株式会社

PCT/JP 03/09811

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

01.08.03

REC'D 19 SEP 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 8 月 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 2 5 1 5 1
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 2 5 1 5 1]

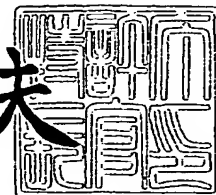
出 願 人 三井化学株式会社
Applicant(s):

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 9 月 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 2 1 9 4

【書類名】 特許願

【整理番号】 P0001334

【提出日】 平成14年 8月 1日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/087

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 580番地 32 三井化学株式会社
社内

【氏名】 寺内知哉

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 580番地 32 三井化学株式会社
社内

【氏名】 石川恵一

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 580番地 32 三井化学株式会社
社内

【氏名】 ウッディー・ミュア

【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関三丁目 2番 5号

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代表者】 中西 宏幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005278

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

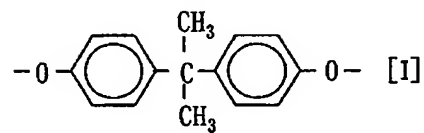
【書類名】 明細書

【発明の名称】 トナー用バインダー樹脂およびトナー

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエステル構造を有するトナー用バインダー樹脂であって、
下記 [I] の構造単位が 0 モル% であり

【式1】



錫の含有率が 1 ppm 以下であり

チタンおよび/またはゲルマニウムの含有率が 10 ppm ~ 1500 ppm
である事を特徴とするトナー用バインダー樹脂。

【請求項2】 カルボン酸由来の構造の 60 モル% 以上がテレフタル酸由来の
構造を有することを特徴とする請求項1に記載のトナー用バインダー樹脂。

【請求項3】 アルコール由来の構造の 40 モル% 以上がエチレングリコール
由来の構造であり、且つ、その 75 モル% 以上がエチレングリコールとネオペン
チルグリコール由来の構造であることを特徴とする請求項1乃至2いずれかに記
載のトナー用バインダー樹脂。

【請求項4】 アルコール由来の構造の 1 ~ 25 モル% が、トリメチロールプ
ロパン由来の構造であることを特徴とする請求項1乃至3いずれかに記載のトナ
ー用バインダー樹脂。

【請求項5】 トナー用バインダー樹脂の溶融温度が、120℃ ~ 160℃ で
あることを特徴とする、請求項1乃至4いずれかに記載のトナー用バインダー樹
脂。

【請求項6】 ポリエステルが、ポリエチレンテレフタレートと多価カルボン
酸とビスフェノールA構造を含まない多価アルコールとをチタン触媒および/ま
たはゲルマニウム触媒の存在下に反応させて得られる請求項1乃至5いずれかに

記載のトナー用バインダー樹脂

【請求項 7】 請求項 1 乃至 6 いずれかに記載のトナー用バインダー樹脂を含むトナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真用トナー用バインダー樹脂およびトナーに関する。更に詳しくは環境に影響を与えることが議論されている物質を含まず、リサイクル PET 原料にも対応できる環境対応型の電子写真用トナー用バインダー樹脂およびトナーであり、且つ、耐ホットオフセット性、定着性に優れた電子写真用トナー用バインダー樹脂および電子写真用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】

電子写真法を利用した複写機やプリンターへの要求性能も高度化している。一般に、複写機やプリンターに於ける電子写真法は、光感光体上に静電氣的潜像を形成し、ついで潜像をトナーを用いて現像し、紙などの被定着シート上にトナー画像を転写した後、熱ロールで加熱圧着する方法（熱ロール定着方式）が行われている。この熱ロール定着方式においては、消費電力等の経済性の向上、複写速度の上昇等のため、より低温で定着可能な定着性の良好なトナーが要求されている。一方で、熱ロール定着方式においては、熱ロール表面とトナーが熔融状態で接触するため、トナーが熱ロール表面に付着転移し、次の被着シートにこれが再転移して汚す、所謂オフセット現象という問題が生じる。このオフセット現象を発生させないことも、重要なトナー性能への要求の一つである。さらには、複写機、プリンターの高速化に伴い、帯電部位の高性能化の要求も高まってきている。すなわちトナーに対し、より高度な耐久性が必要とされてきており、長期耐刷安定性が必要になりつつある。

【0003】

例えば、定着性を良好なものとする為に、結着（バインダー）樹脂を低分子量化し、定着温度を低くしようとする等の試みが一般的である。しかしながら、低

分子量化することにより樹脂粘度は低下するが、同時に樹脂の強度および凝集力も低下し、トナーの耐久性の劣化および定着ロールへのオフセット現象が発生する問題が生じる。また、高分子量の樹脂と低分子量の樹脂を混合使用して分子量分布を広くしたものを該結着樹脂として用いる方法や、あるいは、さらに結着樹脂の高分子量部分を架橋させたりすることなどが行われていた。しかしながらこの方法においては、樹脂の粘度が上昇してしまい、逆に、定着性を満足させることが困難となる。

【0004】

このような相反する性能を要求される結着樹脂として、従来主に用いられてきたスチレン-アクリル系樹脂に代えて、バインダー樹脂としてより高密度なポリエステル樹脂を用いたトナーが種々提案されている（例えば、特開昭61-284771号公報、特開昭62-291668号公報、特公平7-101318号公報、特公平8-3663号公報、米国特許第4,833,057号等）。

それらはポリエステル樹脂の原料としてビスフェノールA誘導体を用い、あるいはポリエステルを製造する際の触媒として、錫系触媒を使用している。

一方、近年、種々の用途でビスフェノールA、錫などが環境に影響を与える恐れがあるとの議論があり、市場からこれらの含有率を低くする製品の要望がある。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☒ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.